



**Centrum nanotechnologií  
VŠB – Technická univerzita Ostrava**

# **Autoreferát dizertační práce**

**Design nanokompozitních materiálů  
s využitím molekulárního modelování.**

doktorand: Ing. Jonáš Tokarský  
vedoucí dizertační práce: Prof. RNDr. Pavla Čapková, DrSc.  
konzultant: Ing. Vlastimil Matějka, PhD.

Ostrava, 2010

## Anotace

Dizertační práce je zaměřena na využití molekulárního modelování v designu nanokompozitů typu nanočástice/jíl a nanočástice/SiO<sub>2</sub>. Těmito nanokompozity jsou (a) antibakteriální nanokompozity Ag/kaolinit a Ag/montmorillonit, (b) polovodivé nanokompozity CdS/vermikulit (využitelné v optoelektronice) a (c) fotoaktivní nanokompozity TiO<sub>2</sub>/kaolinit a TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (využitelné k fotodegradaci organických polutantů). Hlavním cílem dizertační práce je předpověď struktury a stability nanokompozitů. Je v ní detailně popsána modelovací strategie, stavba modelů, parametrizace modelů a jejich strukturní i energetická charakterizace. Poslední kapitola dizertační práce se věnuje popisu jednoduché metody, která umožňuje určit nejvhodnější krystalografickou orientaci nanočástic TiO<sub>2</sub> vůči substrátu SiO<sub>2</sub>.

**Klíčová slova:** molekulární modelování, empirické silové pole, nanokompozity, jíly, nanočástice.

## Poděkování

Dizertační práce byla podporována Grantovou agenturou České republiky GAČR GA 205/08/0869, grantem Ministerstva školství České republiky MŠM 6198910016 a projektem Ministerstva školství České republiky SP/2010140.

# Obsah

I. Úvod .....	4
I.1. Nanokompozity .....	4
I.2. Nanokompozity typu nanočástice/jíl .....	4
II. Úkoly .....	5
III. Teoretická část .....	6
III.1. Nanokompozity typu host/hostitel .....	6
III.2. Jíly a vrstevnaté fylosilikáty .....	6
III.3. Molekulární modelování .....	10
III.3.1. Potenciálová plocha .....	10
III.3.2. Empirické silové pole .....	10
III.3.3. Modelovací prostředí Accelrys® Materials Studio .....	12
III.4. Geometrická optimalizace .....	13
III.5. Využití experimentálních dat v modelovací strategii .....	13
IV. Praktická část .....	14
IV.1. Strategie molekulárního modelování pro nanokompozity .....	14
IV.1.1. Stavba iniciačních modelů .....	15
IV.1.2. Výpočet adhezní energie a stability nanokompozitů .....	19
IV.2. Shrnutí výsledků pro nanokompozity Ag/montmorillonit a Ag/kaolinit .....	19
IV.3. Shrnutí výsledků pro nanokompozit CdS/vermikulit .....	20
IV.4. Shrnutí výsledků pro nanokompozity TiO <sub>2</sub> /kaolinit a TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	21
V. Závěry .....	22
VI. Citace .....	23
VII. Publikace a další výsledky vytvořené během dizertační práce .....	26
VII.1. Mezinárodní impaktované časopisy .....	26
VII.2. Konference a sborníky .....	27
VII.3. Výzkumné zprávy .....	28
VII.4. Funkční vzorky .....	28
VIII. Publikace a další výsledky vytvořené během doktorského studia, avšak nesouvisející s předmětem dizertační práce .....	29
VIII.1. Mezinárodní impaktované časopisy .....	29
VIII.2. Konference a sborníky .....	29
VIII.3. Výzkumné zprávy .....	29

# I. Úvod

## I.1. Nanokompozity

Design nanokompozitních materiálů je rychle se rozvíjející oblast výzkumu. Velké úsilí je v současnosti věnováno možnosti ovlivňovat nanostruktury skrze nové metody jejich přípravy. Nejběžnější definice nanokompozitu říká, že alespoň jeden jeho komponent musí mít alespoň jeden rozměr menší než sto nanometrů. Podle jiné definice musí být specifický povrch větší, nebo minimálně roven šedesáti  $\text{m}^2/\text{cm}^3$  objemu materiálu [1]. Jednotlivé definice tedy zahrnují širokou škálu struktur obsahujících nanokomponenty. Ty mohou být jednorozměrné (nanodestičky s jednu nanodimenzi – tloušťka), dvojrozměrné (nanodráty a nanovlákná se dvěma nanodimenzemi) nebo trojrozměrné (nanočástice mající tři nanodimenze). Právě nanorozměry (neboli změna poměru povrch/objem oproti makroskopickým materiálům) jsou hlavní příčinou pozorovatelných nových vlastností nanomateriálů, které jsou vesměs neznámé u materiálů makroskopických. Vlastnosti nanokompozitních materiálů však nezávisí pouze na vlastnostech jejich jednotlivých částí, ale rovněž na celkové struktuře.

## I.2. Nanokompozity typu nanočástice/jíl

Nanočástice kovů, jejich oxidů a sulfidů, ukotvené na pevných substrátech, mají široké pole využití. Jsou využívány jako katalyzátory, fotokatalyzátory, antibakteriální materiály, senzory atd. [2-9]. Ukotvení nanočástic na substrát navíc eliminuje jejich nebezpečnost pro životní prostředí a lidské zdraví, jejímuž zkoumání se v současnosti věnuje velká pozornost [10,11]. Nanočástice mohou, díky své velikosti, procházet buněčnými membránami a způsobovat poškození organismu a smrt. Vrstevnaté silikáty jsou substrátem vhodným pro kotvení rozmanitých typů nanočástic. Substituce v jejich vrstvách a nestechiometrie těchto vrstev, zapříčiněná strukturními defekty, totiž způsobuje nestejně rozložení náboje. Na místech se zvýšeným lokálním nábojem mohou být zachyceny zárodky nanočástic [12].

Rovněž unikátní prostředí mezivrstev jílových minerálů poskytuje vhodné podmínky pro tvorbu nanočástic. Zde uchycené mezivrstevné kationty mohou být vyměněny jinými kationty a ty se mohou rovněž stát zárodky budoucích nanočástic [13].

## II. Úkoly

Dizertační práce je zaměřena na molekulární modelování nanokompozitů typu nanočástice/jíl a nanočástice/SiO<sub>2</sub>. Jedná se o (a) antibakteriální nanokompozity Ag/kaolinit a Ag/montmorillonit, (b) polovodivé nanokompozity CdS/vermikulit a (c) fotoaktivní nanokompozity TiO<sub>2</sub>/kaolinit a TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Hlavním cílem dizertační práce je předpověď struktury a stability pro potřeby technologie. Dosažení tohoto cíle bylo rozděleno do následujících úkolů.

1. Literární rešerše zaměřená na modelování nanokompozitů typu nanočástice kovu (oxidu kovu, sulfidu kovu) / jíl.
2. Vývin modelovací strategie vhodné pro každý typ nanokompozitu s využitím dostupných experimentálních dat (v první řadě RTG prášková difrakce, dále IČ spektroskopie atd.). Modelovací strategie zahrnuje stavbu a parametrizaci iniciálních modelů, výběr a testování silového pole a strategii minimalizace energie.
3. Využití vyvinuté modelovací strategie pro předpověď struktury a stability nanokompozitu nanočástice TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.
4. Analýza strukturní kompatibility mezi povrchy TiO<sub>2</sub> a SiO<sub>2</sub>.
5. Modelování struktury vermikulitu, interkalované Cd<sup>2+</sup> kationty a CdS molekulami.
6. Předpověď struktury a stability nanočástic Ag a TiO<sub>2</sub> na jílových substrátech – kaolinit a montmorillonit.

## III. Teoretická část

### III.1. Nanokompozity typu host/hostitel.

Termíny „host“ a „hostitel“ byly převzaty z oblasti supramolekulární chemie, kde označují molekuly a ionty držené pohromadě nevazebnými interakcemi. V nanotechnologii se však nyní běžně používají k popisu nanokompozitů. Zde termín „hostitel“ znamená větší část nanokompozitu, matrici, která je často nazývána také „substrát“. Hostem jsou míněny menší části nanokompozitu uchycené na substrátu. Ne všechny nanokompozity jsou však typu host/hostitel. Kupříkladu zcela exfoliovaná jílová matrice v polymerní směsi nemůže být nazývána hostitelem. Stejně tak mechanická směs dvou nanoprášků není kompozitem typu host/hostitel.

Pro nanokompozity je nejtypičtější vzájemné ovlivňování jednotlivých složek. Z toho pramení nové vlastnosti nanokompozitu jako celku, které nejsou pozorovány u jednotlivých složek v makroskopickém stavu [14, 15].

Velmi důležitá podmínka pro vznik nanokompozitu je vzájemná kompatibilita hosta a hostitele. Tato kompatibilita je podmíněna chemickými a strukturními faktory. Obecně lze říci, že pro vznik nanokompozitu typu host/hostitel musí být interakce mezi hostem a hostitelem silnější než interakce host-host a hostitel-hostitel.

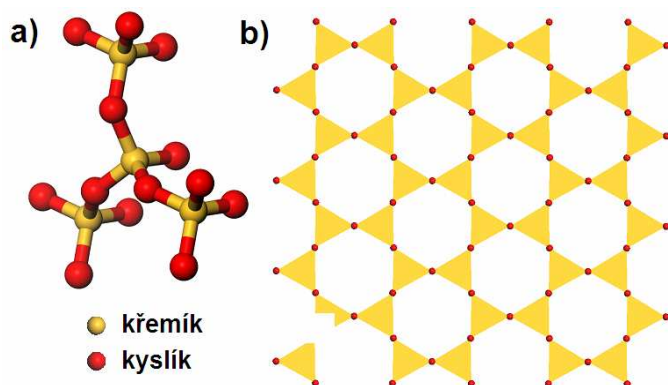
### III.2. Jíly a vrstevnaté fylosilikáty

Jíly představují významné přírodní materiály, které jsou v důsledku jejich nízké ceny, snadné dostupnosti a šetrnosti vůči životnímu prostředí využívány v různých oblastech průmyslu. Jíly představují hlavní složku zemské kůry. Lze je rovněž nalézt na jiných planetách sluneční soustavy [16].

Termín „jíl“ označuje přirozeně se vyskytující materiál, složený zejména z jemnozrnných minerálů, který se působením vody stává tvárným a po vysušení či vypálení ztvdne [17].

Vrstevnaté jíly se nazývají fylosilikáty. Jsou tvořeny dvěma částmi – tetraedry a oktaedry.

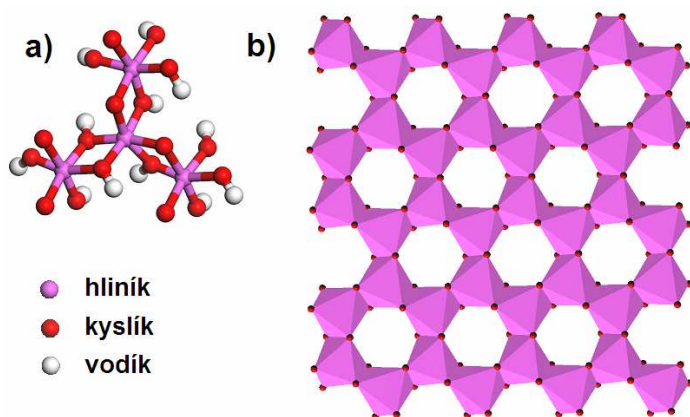
Tetraedr  $[K_T O_4]^{a-}$  je složen z centrálního kationtu  $K_T$  (nejčastěji  $Si^{4+}$ , ale může být substituován kationty  $Al^{3+}$  nebo  $Fe^{3+}$ ), ze čtyř kyslíků a má náboj  $-a$ . Tetraedr a ideální tetraedrická síť jsou vidět na obrázku 1. Každý tetraedr je spojen s okolními tetraedry třemi vrcholy, zatímco čtvrtý vrchol je orientován kolmo.



**Obrázek 1.** a) Každý centrální kationt  $\text{Si}^{4+}$  je obklopen čtyřmi kyslíky, zatímco každý kyslík je sdílen sousedícími kationty, b) ideální tetraedrická síť.

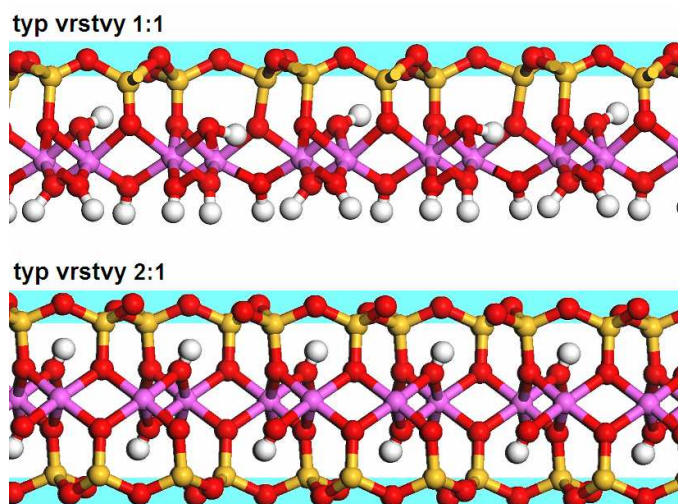
Tato ideální síť má hexagonální symetrii, ale reálné sítě mohou na místech  $\text{K}_T$  obsahovat trojvazné substituenty, které symetrii narušují.

Oktaedr  $[\text{K}_O\text{A}_6]^{b-}$  je složen z centrálního kationtu  $\text{K}_O$ , šesti aniontů A a má náboj  $-b$ . Anionty v oktaedrech nemusí být pouze kyslíky, vyskytnout se mohou i hydroxylové skupiny. V oktaedrech, oproti tetraedrům, jsou sousedy sdíleny mimo vrcholů také hrany (viz obrázek 2).



**Obrázek 2.** a) Každý centrální kationt  $\text{Al}^{3+}$  je obklopen šesti kyslíky, zatímco každý pár kyslíků je sdílen sousedícími kationty, b) ideální oktaedrická síť.

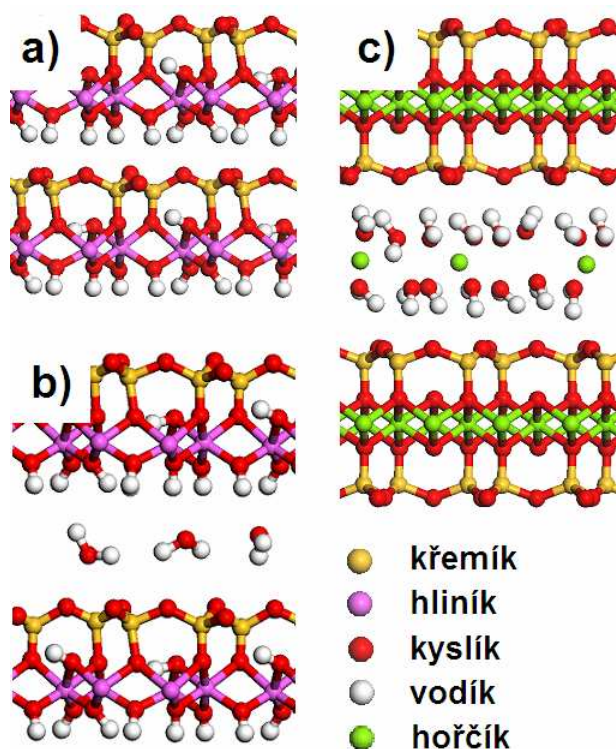
Ve fylosilikátových strukturách jsou tetraedrická a oktaedrická síť spojeny dvěma způsoby. Prvním je spojení skrze rovinu sdílených kyslíků, tzn. některé kyslíky patří zároveň tetraedrům i oktaedrům (viz obrázek 3). Toto spojení dává vzniknout dvěma typům vrstev. Ve vrstvě typu 1:1 (např. kaolinit) existuje pouze jedna tetraedrická a jedna oktaedrická síť a volné kyslíkové atomy tvoří tzv. rovinu bazálních kyslíků. Ve vrstvě typu 2:1 (např. montmorillonit nebo vermikulit) existují dvě tetraedrické sítě s jednou oktaedrickou sítí uprostřed, takže zde lze nalézt dvě roviny bazálních kyslíků – navrchu a vespod vrstvy (viz obrázek 3). Oblast mezi vrstvami se nazývá mezivrství (viz obrázek 4).



**Obrázek 3.** Vrstva kaolinitu (typ 1:1) s jedinou rovinou bazálních kyslíků a vrstva montmorillonitu (typ 2:1) se dvěma rovinami bazálních kyslíků. Roviny bazálních kyslíků jsou označeny modře.

Druhým způsobem spojení jsou nevazebné interakce. Dvě vrstvy typu 1:1 mohou být spojeny vodíkovými vazbami mezi (a) bazálními kyslíky tetraedrické vrstvy a hydroxylovými skupinami oktaedrické vrstvy nebo (b) bazálními kyslíky tetraedrické vrstvy a molekulami vody v mezivrstvích. Dvě vrstvy typu 2:1 mohou být spojeny (a) van der Waalsovými silami mezi vrstvami, (b) vodíkovými vazbami mezi molekulami vody z hydratačních obalů mezivrstevných kationtů  $K_I^{n+}$  ( $n = 1$  či  $2$ ) a bazálními kyslíky tetraedrů nebo (c) vodíkovými vazbami mezi bazálními kyslíky tetraedrů a hydroxylovými skupinami volných oktaedrických sítí v mezivrstvích (případ chloritů).





**Obrázek 4.** a) kaolinit s prázdným mezivrstvím, b) molekuly vody v mezivrstvi kaolinitu, c) mezivrstevné kationty  $\text{Mg}^{2+}$  a dvě vrstvy molekul vody v mezivrstvi vermikulitu.

Jedna vrstva a obsah mezivrstev tvoří základní strukturní jednotku fylosilikátu a určují jeho chemické složení. Chemické složení se různí v závislosti na typu vrstvy. Pro typ 1:1 může být chemické složení vyjádřeno krystalochemickým vzorcem

$$(\text{K}_\text{O}^{2+}, \text{K}_\text{O}^{3+}, \bullet)_3 (\text{Si}, \text{K}_\text{T}^{3+})_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$$

kde  $\text{K}_\text{O}^{2+}$  je dvojbazný centrální kationt v oktaedru,  $\text{K}_\text{O}^{3+}$  je trojbazný centrální kationt v oktaedru,  $\bullet$  je vakance a  $\text{K}_\text{T}^{3+}$  je trojbazný kationt substituující  $\text{Si}^{4+}$  na centrální tetraedrické pozici. První závorka obsahuje centrální kationty oktaedrů a druhá závorka centrální kationty tetraedrů.

Pro typ 2:1 může být chemické složení vyjádřeno krystalochemickým vzorcem

$$(\text{K}_\text{O}^{+}, \text{K}_\text{O}^{2+}, \text{K}_\text{O}^{3+}, \bullet)_3 (\text{Si}, \text{K}_\text{T}^{3+})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$$

kde  $\text{K}_\text{O}^{+}$  je jednobazný centrální kationt v oktaedru,  $\text{K}_\text{O}^{2+}$  je dvojbazný centrální kationt v oktaedru,  $\text{K}_\text{O}^{3+}$  je trojbazný centrální kationt v oktaedru,  $\bullet$  je vakance a  $\text{K}_\text{T}^{3+}$  je trojbazný kationt substituující  $\text{Si}^{4+}$  na centrální tetraedrické pozici. Náboj vrstvy  $x$  je dán součtem kladných a záporných nábojů kationtů a aniontů ve vrstvě. Pokud je součet kladných nábojů roven součtu nábojů záporných, je vrstva elektricky neutrální ( $x = 0$ ). Pokud je součet záporných nábojů větší, pak je vrstva záporně nabitá ( $x = -n$ ) a její náboj musí být kompenzován pozitivně nabitými kationty v mezivrstvi [18].

Dizertační práce se zabývá, jakožto substráty, křemenem a třemi fylosilikáty.

**Kaolinit**, skupina serpentinitu-kaolinitu, typ vrstvy 1:1. Ideální krystalochemický vzorec:  $(Al_4)(Si_4)O_{10}(OH)_8$ .

**Montmorillonit**, skupina smektitů, typ vrstvy 2:1. Ideální krystalochemický vzorec:  $(Al_2)(Si_4)O_{10}(OH)_2$ .

**Vermikulit**, skupina vermikulitů, typ vrstvy 2:1. Ideální krystalochemický vzorec:  $(Mg_3)(Si_4)O_{10}(OH)_2$ .

**Křemen** je tvrdý minerál, tvořený trojrozměrnou sítí tetraedrů. Ideální krystalochemický vzorec:  $SiO_2$ .

### III.3. Molekulární modelování

Molekulární mechanika vychází z Bornovy-Oppenheimerovy aproximace, která předpokládá nezávislost pohybu atomových jader na pohybu elektronů [19].

Základem molekulární mechaniky je myšlenka, že představu o strukturním uspořádání látky je možno získat popisem všech relevantních sil mezi atomy pomocí newtonovské mechaniky. Vazby mezi atomy jsou nahrazeny silami, které se chovají jako mechanické pružiny, na které je možno aplikovat Hookův zákon. Nevazebné interakce jsou pak uvažovány jako výslednice přitažlivých a odpudivých sil.

#### III.3.1. Potenciálová plocha

Potenciálová plocha je zobrazením potenciální energie jakožto funkce souřadnic všech atomových jader v dané struktuře. Potenciálová funkce obsahuje kromě těchto proměnných také sadu parametrů, popisujících síly mezi jednotlivými atomy a atomy samotné. Tento soubor parametrů se nazývá silové pole, a pokud jsou parametry odvozeny z experimentálních dat, je tento soubor nazýván empirickým silovým polem.

#### III.3.2. Empirické silové pole

Empirické silové pole je souborem parametrů popisujících síly mezi atomy a atomy samotné. Nejde pouze o popis jednotlivých prvků, ale rovněž o popis různých rolí prvku v dané struktuře. Například parametry pro kyslík v hydroxylové skupině se významně liší od parametrů pro kyslík v  $SiO_2$ . V dizertační práci bylo použito empirické silové pole popisující

všechny atomy periodické soustavy prvků (univerzální silové pole) [20]. Následuje popis jednotlivých členů rovnic, použitých v tomto silovém poli.

Celková potenciální energie ( $E_{tot}$ ) je vyjádřena jako součet energií vazebných ( $E_b$ ) a nevazebných ( $E_{nb}$ ) interakcí.

$$E_{tot} = E_b + E_{nb} \quad (1)$$

Člen vazebných interakcí ( $E_b$ ) obsahuje dále podčleny pro kovalentní vazbu, zatímco člen nevazebných interakcí ( $E_{nb}$ ) obsahuje podčleny pro elektrostatickou sílu, van der Waalsovu sílu a vodíkovou vazbu.

Následující rovnice ukazuje součet pěti podčlenů vazebné interakce.

$$E_b = E_{bs} + E_{ang} + E_{tor} + E_{inv} + E_{UB} \quad (2)$$

kde  $E_{bs}$  je energie délky vazby,  $E_{ang}$  je úhlová energie,  $E_{tor}$  je torzní energie,  $E_{inv}$  je inverzní energie a  $E_{UB}$  představuje Ureyův-Bradleyův potenciál.

Člen pro nevazebnou energii ( $E_{nb}$ ) je součtem tří interakcí: elektrostatické interakce ( $E_C$ ), van der Waalsovy interakce ( $E_{vdW}$ ) a vodíkové vazby ( $E_{hb}$ ).

$$E_{nb} = E_C + E_{vdW} + E_{hb} \quad (3)$$

Elektrostatická interakční energie ( $E_C$ ) vzniká nestejným rozložením elektrostatických nábojů a je vyjádřena rovnicí

$$E_C = C_0 \frac{\sum Q_i \sum Q_j}{r_{ij} \epsilon} \quad (4)$$

kde  $Q_i$ ,  $Q_j$  jsou náboje,  $r_{ij}$  je vzdálenost těchto nábojů,  $\epsilon$  je dielektrická konstanta a  $C_0$  je převodový člen daný výběrem jednotek.

Van der Waalsova interakční energie ( $E_{vdW}$ ) představuje interakci způsobenou krátkodobě existujícími dipóly, kvadrupóly atd. v důsledku fluktuace elektronové hustoty okolo atomového jádra. Vzhledem k této fluktuaci působí van der Waalsova interakce rovněž mezi nepolárními molekulami (intermolekulární van der Waalsova interakce) nebo mezi částmi jediné nepolární molekuly (intramolekulární van der Waalsova interakce) bez stálého náboje.

Van der Waalsova interakce mezi atomy  $i$  a  $j$  se vyjadřuje pomocí Lennard-Jonesova potenciálu

$$E_{vdW} = \frac{D}{r_{ij}^{12}} - \frac{E}{r_{ij}^6} \quad (5)$$

kde  $D$  a  $E$  jsou konstanty a  $r_{ij}$  je vzdálenost mezi atomy  $i$  a  $j$ . Člen  $D \cdot r_{ij}^{-12}$  představuje odpuzování v případě přílišného přiblížení obou atomů. Přitahování je popsáno členem  $E / r_{ij}^{-6}$  [20].

Vodíková vazba ( $E_{hb}$ ) je přitažlivá síla typu dipól-dipól mezi atomem vodíku s polární vazbou (tzn. tento atom má kladný parciální náboj) a jiným elektronegativním atomem (kyslík, dusík nebo fluor). Energie vodíkové vazby je dána vztahem

$$E_{hb} = \frac{F}{r_{ij}^{12}} - \frac{G}{r_{ij}^{10}} \quad (6)$$

kde  $F$  a  $G$  jsou konstanty a  $r_{ij}$  je délka vazby mezi vodíkem a daným elektronegativním atomem.

### III.3.3. Modelovací prostředí Accelrys® Materials Studio

Všechny iniciální modely zmíněné v dizertační práci byly vytvořeny v modelovacím prostředí Accelrys® Materials Studio (MS) [21]. V tomtéž prostředí byla prováděna jejich geometrická optimalizace a výpočet energií.

MS je určen pro chemiky a materiálové inženýry. Nejdůležitější částí MS je *Vizualizér*, kde je možno tvořit trojrozměrné modely, manipulovat s nimi a analyzovat je. *Vizualizér* rovněž umožňuje vytvářet grafy, tabulky a pracovat s daty v textovém formátu. MS obsahuje též další části. V CNT je využíváno množství nástrojů tohoto modelovacího prostředí, ale v rámci dizertační práce byly použity jen některé. Použití *Vizualizéru* je samozřejmostí, ovšem dále je třeba zmínit moduly *Crystal builder*, *Forcite*, *Adsorption locator* a *Reflex*.

*Crystal builder*, obsahující rozsáhlou databázi předpřipravených jednotkových buněk, umožňuje vytvářet struktury libovolných rozměrů a řezat tyto struktury podle libovolných hkl rovin. *Forcite* je nástroj využívající molekulární mechaniky pro geometrické optimalizace a výpočet energií molekul či krystalů. *Adsorption locator* umožňuje na periodických a neperiodických strukturách najít místa vhodná pro adsorpci. *Reflex* simuluje rentgenovou, neutronovou a elektronovou difrakci na modelech krystalických materiálů.

### III.4. Geometrická optimalizace

Hledání prostorových souřadnic atomů nejstabilnější struktury je nazýváno geometrická optimalizace. Nástroji geometrické optimalizace jsou optimalizační algoritmy.

Optimalizační algoritmus je posloupnost úkonů, jejímž cílem je nalezení minima potenciálové funkce skrze postupnou změnu (optimalizaci) proměnných. Slovní spojení „strukturní optimalizace“ je tudíž ekvivalentní slovnímu spojení „minimalizace potenciální energie“.

Algoritmus obvykle musí pro nalezení minima učinit mnoho kroků (často velmi mnoho). Jejich průměrný počet, s ohledem na počet proměnných, je však pro každý typ algoritmu znám, což umožňuje pro každou optimalizační úlohu vybrat správný algoritmus.

Průměrný počet kroků je mírou výpočtové náročnosti algoritmu, tzn. času nutného k dosažení minima. Blíží-li se výsledek každého následujícího kroku k minimu více než výsledky kroků předcházejících, znamená to, že algoritmus pracuje správně a že výpočet konverguje k minimu. K rozhodnutí, zda je optimalizační proces u konce či nikoliv, slouží konvergenční kritérium  $\varepsilon$ . Výsledek každého kroku je porovnán s výsledkem kroku předcházejícího, a je-li jejich rozdíl menší než hodnota konvergenčního kritéria, je optimalizace u konce. Výsledek posledního kroku je konečným výsledkem a hodnota konvergenčního kritéria je mírou přesnosti tohoto výsledku.

### III.5. Využití experimentálních dat v modelovací strategii

Molekulární modelování s využitím empirických silových polí těsně souvisí s experimentem. Využití dostupných experimentálních dat není nezbytné pouze pro stavbu iniciálních modelů, ale také pro ověřování výsledků modelování. Některé experimentální metody jsou důležitější než jiné, ale všechny dohromady poskytují informace, bez kterých se molekulární modelování neobejde.

Základem všeho je elementární prvková analýza, poskytující kvalitativní i kvantitativní informace o složení modelovaných struktur. Nejpoužívanější metodou je v současnosti **rentgenová fluorescenční analýza (XRF)**.

Základní informace o struktuře přináší **rentgenová prášková difrakční analýza (XRD)**. Z difrakčního záznamu je možno stanovit nejen přítomné fáze či míru krystalinity, ale rovněž třeba mezivrstevnou vzdálenost v jílových minerálech.

**Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)** je instrumentální metoda sloužící ke sledování změn vibračních a rotačních stavů molekul či funkčních skupin ve vzorku.

**Termogravimetrická analýza (TGA)** umožňuje u připravených vzorků sledovat v závislosti na teplotě změny hmotnosti, které jsou spojeny se změnou hydratačních obalů mezivrstevných kationtů a se změnami v mezivrstevném uspořádání vůbec.

Pro analýzu materiálů jsou rovněž důležité metody umožňující připravený vzorek spatřit na vlastní oči. Mezi nimi je nejvyužívanější **skenovací elektronová mikroskopie (SEM)**. K zobrazení na úrovni jednotlivých atomů slouží **transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM)**. Výsledkem analýzy pomocí **mikroskopie atomárních sil (AFM)** je trojrozměrná mapa dané oblasti analyzované struktury.

## **IV. Praktická část**

### **IV.1. Strategie molekulárního modelování pro nanokompozity**

Slovní spojení „modelovací strategie“ označuje veškeré nakládání s modelem, počínaje jeho stavbou, přes geometrickou optimalizaci, až po výpočty energií a další analýzy na optimalizovaném modelu prováděné. Modelovací strategie není (ani nemůže být) vždy a za všech okolností stejná. Naopak, mění se případ od případu a pouze nalezení vhodné modelovací strategie pro daný problém zajišťuje dosažení věrohodných výsledků. Následuje shrnutí modelovací strategie, vyvinuté pro nanokompozity v rámci dizertační práce.

Modely nanokompozitů typu nanočástice/substrát byly postaveny s využitím krystalografických dat [22-26]. Vrstevnaté jílové minerály obsahují mnoho substitucí (Fe, Ti, Al, Mg atd.). Nanočástice kovů, oxidů a sulfidů kovů rovněž obsahují mnoho rozličných prvků, nehledě na to, že většina prvků v periodické tabulce jsou kovy. Z tohoto důvodu musí být použité silové pole schopno parametrizovat všechny prvky periodického systému. Univerzální silové pole tuto podmínku splňuje [20]. Toto silové pole bylo původně vytvořeno pro parametrizaci kovových iontů v komplexních sloučeninách, ale dnes již obsahuje doplňující parametry pro prvky 13., 14. a 15. skupiny. Vzhledem k tomu, že pomocí univerzálního silového pole nelze počítat náboje prvků, musí tyto být počítány metodou QEq [27].

Modelování je zvláště nápomocné při zkoumání vnitřně neuspořádaných struktur. Difrakční záznam v takovýchto případech neobsahuje mnoho informací. Mohlo by se zdát, že experimentální data modelovací výsledky degradují, neboť v modelu nalezneme pouze to, co do něj bylo na začátku vloženo, ale to je omyl. Z experimentálních dat vnitřně neuspořádaných materiálů lze totiž získat jen velmi málo informací o struktuře. Představme si, že máme vzorek jílového minerálu a jeho difrakční záznam. Z tohoto záznamu můžeme získat mezirovinnou vzdálenost. TGA může odhalit množství mezivrstevné vody. SEM či HRTEM poskytne informaci o povrchu jílových částic. Ale co když se chceme něco dozvědět o uspořádání iontů a interkalovaných molekul v mezivrstvě? Žádná experimentální technika nám informaci tohoto typu neposkytne. Navíc je např. možné přímo z modelu získat informaci o množství mezivrstevné vody, pokud známe experimentální hodnotu mezirovinné vzdálenosti, a naopak můžeme pouze z modelu odhadnout tuto vzdálenost, máme-li k dispozici výsledky TGA. Molekulární modelování tudíž může poskytnout informace, nezjistitelné jiným způsobem, a navíc může, více či méně úspěšně (závisí na zvolené modelovací strategii), nahradit některé analytické metody. V takovýchto a podobných případech je tedy molekulární modelování velmi prospěšné.

Čas potřebný k optimalizaci je závislý na třech skutečnostech: na celkovém počtu atomů v modelu, na počtu atomů se zafixovanými souřadnicemi a na tom, zda je model periodický či neperiodický.

Je třeba mít stále na paměti, že stavba iniciálního modelu je pouze prvním krokem při hledání globálního minima. Pro jeho nalezení je nutno použít deterministickou metodu generování iniciálních modelů skrze systematické translace a rotace nanočástic podél celého substrátu, aby těmito iniciálními modely došlo k co nejúplnějšímu pokrytí potenciálové plochy. Finálním modelem je pouze jeden model s nejnižší celkovou potenciální energií. Z tohoto modelu je pak počítána adhezní energie (viz kapitola IV.1.3. *Výpočet adhezní energie a stability nanokompozitů*).

#### **IV.1.1. Stavba iniciálních modelů**

Stavba iniciálních modelů je klíčovou částí molekulárního modelování. Úspěch je závislý právě na ní, neboť jen z dobře postavených iniciálních modelů lze obdržet smysluplné výsledky.

Iniciální model musí být stavěn s přihlédnutím k informaci, kterou z něj chceme obdržet. Pokud nás zajímá např. adheze nanočástice na hraně substrátu, pak substrát nemusí mít příliš velký bazální povrch. Pokud nás však naopak zajímá adheze nanočástice na povrchu, nemusí model jílového substrátu obsahovat více vrstev. Dobré důvody mohou samozřejmě vést k porušení tohoto pravidla, ale obecně výše zmíněné platí.

Otázkou však není pouze to, co model obsahuje a co ne. Důležitá je rovněž velikost modelu, jak bude vysvětleno v bodě (c) dále. Velikost modelu musí být zvolena podle výpočtových možností počítače, na kterém jsou modely stavěny a optimalizovány. Zde platí pravidlo, že velikost modelu je vždy kompromisem mezi přesností výpočtu a výpočtovým časem. Velice přesný model, jehož optimalizace trvá rok, je v praxi nepoužitelný.

Způsob výpočtu adhezní energie (viz vzorec 7 v kapitole IV.1.3. *Výpočet adhezní energie a stability nanokompozitů*) napovídá, že každý model musí obsahovat pouze jednu nanočástici. Není možné vložit na jediný substrát více nanočástic s různou krystalografickou orientací a počítat adhezní energii pro každou zvlášť, protože takový výpočet bude silně ovlivněn přítomností ostatních nanočástic v takto postaveném modelu. Ačkoliv reálný substrát nezdědka obsahuje více nanočástic, modely takto není možno stavět. Vždy je potřeba mít na paměti, že pracujeme s modelem, nikoliv s reálným vzorkem. Maje na paměti tato fakta, můžeme stavbu iniciálních modelů rozdělit do následujících kroků.

**(a)** Ze všeho nejdříve vezmeme jednotkovou buňku modelovaného substrátu. Strukturní knihovna *MS* obsahuje množství předpřipravených jednotkových buněk, takže můžeme použít tyto v původní podobě, nebo je upravit. Rovněž je možno strukturu, která není součástí strukturní knihovny *MS*, postavit v modulu *Crystal Builder*. To je však velmi časově náročné, takže volíme snadnější variantu, a to hledání požadované struktury jinde – např. v Cambridgeské strukturní databázi [28], která je pro pracovníky z akademické sféry zdarma.

**(b)** Základní struktura musí být upravena podle krystalochemického vzorce reálného vzorku. Ten může být znám (pokud ano, hledáme jeho krystalochemický vzorec v literatuře) nebo, častěji, musíme jeho složení vypočítat z výsledků elementární analýzy. V takovém případě máme obvykle k dispozici hmotnostní zlomky oxidů prvků, přítomných ve struktuře vzorku, a je důležité vědět, jak z nich krystalochemický vzorec získat. Výpočet je zdlouhavý, ale jednoduchý [29].



(c) Následující krok, aproximace krystalochemického vzorce substrátu, uděláme prozatím jen na papíře. Tento krok je úzce spojen se zvolenou velikostí iniciálního modelu. Mějme velmi přesný krystalochemický vzorec montmorillonitu  $(\text{Ca}_{0.24} \text{K}_{0.06} \text{Na}_{0.09} \text{Mg}_{0.10}) (\text{Al}_{2.52} \text{Fe}^{3+}_{0.54} \text{Mg}_{0.90} \text{Ti}_{0.04}) (\text{Si}_{7.96} \text{Al}_{0.04}) \text{O}_{20} (\text{OH})_4$ . Připravit neaproximovaný model substrátu s krystalochemickým vzorcem  $(\text{Ca}_{24} \text{K}_6 \text{Na}_9 \text{Mg}_{10}) (\text{Al}_{252} \text{Fe}^{3+}_{54} \text{Mg}_{90} \text{Ti}_4) (\text{Si}_{796} \text{Al}_4) \text{O}_{2000} (\text{OH})_{400}$  je zajisté velmi pohodlné, ale nepříliš moudré, neboť geometrická optimalizace bude trvat velmi dlouho a vynaložený čas nebude úměrný věrohodnosti modelu. Bude lepší vynechat prvky vyskytující se pouze ve stopových množstvích, jako je hliník v tetraedrech, titan v oktaedrech atd. Rozumná aproximace neovlivňuje výsledek optimalizace.

Je nutno dodat, že vzhledem k rychlému vývoji na poli počítačové techniky bude tento krok s největší pravděpodobností za pár let zbytečný.

(d) Jednotková buňka musí být říznuta v *MS* modulu *Surface builder* podle dané hkl roviny. Tím připravíme substrát s požadovanou krystalografickou orientací a takto byly v dizertační práci připraveny modely povrchů či hran zvolených substrátů.

(e) Jednotková buňka je zkopírována podél os *x* a *y*, čímž obdržíme superbuňku zvolené velikosti. Dále je tato periodická superbuňka přeměněna na neperiodickou. Při tom je třeba dát pozor na atomy, jejichž vazby s jinými atomy mimo původní periodickou buňku byly změnou na neperiodickou strukturu přerušeny. Tyto atomy nyní „visí ve vzduchu“ a musí být z neperiodické struktury odstraněny. Odstraněné atomy dávají vzniknout nestechiometrii substrátu, což ovšem nijak nevadí, neboť žádný přírodní materiál nemá přesnou stechiometrickou strukturu.

(f) Některé atomy v připravené neperiodické superstruktuře musí být nyní substituovány podle krystalochemického vzorce připraveného v kroku (c). Tyto substituce vytvoří konečný model substrátu, který je však zatím bez náboje. Po dosazení substitucí je nutné zkontrolovat, zda jsme v dosavadním postupu neučinili žádnou chybu. Kontrolu můžeme provést pouze vizuálně, ale nejlepším způsobem kontroly je provizorní přiřazení formálních nábojů každému atomu v modelu substrátu. Takto snadno zjistíme, zda má substrát správný náboj.

(g) Dalším krokem je výpočet náboje substrátu metodou QEq [27]. Nejlépe je použít pro výpočet soubor parametrů QEq\_charged1.1.

**(h)** Nyní musí být do mezivrstevného prostoru substrátu vloženy mezivrstevné kationty, které kompenzují náboj vrstvy. Pokud má substrát pouze jedinou vrstvu, umístíme kationty naspod, abychom zabránili jejich kontaktu s nanočásticí navrchu. V tomto kroku je výhodné použít nástroj *MS* jménem *Adsorption locator*. Tento nástroj je schopen najít pro kationty na substrátu nejvhodnější adsorpční místa.

**(i)** Nakonec je třeba přiřadit náboje také mezivrstevným kationtům. Pokud jsme se v předchozích krocích nedopustili žádné chyby, měla by nyní hodnota náboje substrátu spolu s těmito kationty odpovídat náboji nanočástice. Model substrátu je připraven k použití.

**(j)** Nyní přichází na řadu nanočástice. Začátek postupu je stejný jako v bodě **(a)**. Kroky **(b)** a **(c)** mohou být vynechány, poněvadž v nanočásticích s největší pravděpodobností žádné substituce nebudou.

**(k)** Jednotková buňka struktury nanočástice musí být říznuta v *MS* modulu *Surface builder* podél dané hkl roviny. Tím připravíme strukturu s požadovanou krystalografickou orientací.

**(l)** Jednotková buňka je zkopírována podél os  $x$  a  $y$  tak, abychom obdrželi mnohem větší superbuňku, než má být velikost nanočástice. To je změna oproti kroku **(e)**. Dále je tato periodická superbuňka přeměněna na neperiodickou. Důvod, proč má být superbuňka větší než nanočástice, je velmi jednoduchý. Nanočástice mohou mít rozdílnou velikost podstavy, různou výšku, různý počet atomů atd. a velká neperiodická struktura slouží jako kámen, z něhož je postupným odebíráním jednotlivých atomů model nanočástice „vytesán“.

**(m)** Stejně jako v kroku **(f)** doporučujeme nyní hotový model nanočástice zkontrolovat, abychom se ujistili, že při přípravě nedošlo k žádné chybě. Nejlépe je i zde provizorně přiřadit jednotlivým atomům formální náboje a zjistit, zda je celkový náboj správný.

**(n)** Dalším krokem je výpočet náboje nanočástice metodou QEq [27]. Nejlépe je pro výpočet použít soubor parametrů QEq\_charged1.1. Nanočástice je připravena k použití.

**(o)** Nyní docházíme k poslednímu kroku – umístění nanočástice na substrát. Atomy ve struktuře nanočástice nesmí protínat atomy ve struktuře substrátu. Z toho důvodu je nutno

zobrazit atomy ve skutečné velikosti, tzn. s jejich van der Waalsovými poloměry. Geometrická optimalizace modelu, jehož atomy se navzájem protínají, selže.

#### IV.1.2. Výpočet adhezní energie a stability nanokompozitů

Vzájemná interakce mezi nanočásticí a substrátem se vyjadřuje pomocí adhezní energie

$$E_{ad} = (E_{tot,NP} + E_{tot,S}) - E_{tot} , \quad (7)$$

kde  $E_{tot}$  je celková potenciální energie nanokompozitu (tzn. nanočástice ukotvená na substrátu),  $E_{tot,NP}$  je celková potenciální energie nanočástice a  $E_{tot,S}$  je celková potenciální energie substrátu. Tyto energie jsou vyjádřeny v jednotkách [kcal] a byly vypočteny pomocí univerzálního silového pole [20] v *MS* modulu *Forcite*.

Stabilita modelu je dána hodnotou celkové potenciální energie, vypočtené pomocí univerzálního silového pole (viz kapitola III.3.3. *Empirické silové pole*) pro celý model dohromady (tzn. nanočástice, substrát a molekuly a ionty v mezivrstvě). Pouze ty modely, které mají celkovou potenciální energii zápornou, mohou být považovány za stabilní.

#### IV.2. Shrnutí výsledků pro nanokompozity Ag/montmorillonit a Ag/kaolinit

Výsledky molekulárního modelování vedly k hlubšímu pochopení struktury, vlastností a mechanismu vzniku nanokompozitů typu Ag nanočástice/jíl. Srovnání výpočtů s experimenty (XRD, FTIR a XRF) podpořilo výsledky modelování, které mohou být shrnuty v následujících bodech.

- Zatímco silikátové vrstvy substrátu zůstávají neměnné a nedochází u nich k významné strukturní deformaci (s výjimkou hydroxylových skupin v blízkosti Ag nanočástic), Ag nanočástice ukotvené na povrchu substrátu vykazují výrazné deformace struktury v závislosti na jejich tloušťce.
- Ag nanočástice se na kaolinitu a montmorillonitu kotví přednostně krystalografickou rovinou (110).
- Zatímco na montmorillonitu se Ag nanočástice kotví na povrchu (001), což je bazální rovina jílových částic, v případě kaolinitu jsou Ag nanočástice přednostně zachyceny na hranách, tedy na rovině (100). Bazální rovina (001) kaolinitu vykazuje slabou adhezi.

- Adheze Ag nanočástic na obou preferovaných rovinách, tzn. (001) rovina montmorillonitu a (100) rovina kaolinitu, se zhoršuje s rostoucí velikostí a tloušťkou Ag nanočástic.
- Výpočty rovněž vedou k závěru, že podstava monokrystalických Ag nanočástic v případě ukotvení na kaolinit nemá větší rozměry než  $\sim 3.3$  nm pro čtyřatomovou vrstvu a  $\sim 2.2$  nm pro šestiatomovou vrstvu. Pro větší rozměry monokrystalických Ag nanočástic je již celková potenciální energie kladná.

Tyto výsledky modelování jsou v souladu s dostupnými experimentálními daty zahrnujícími XRF, FTIR a HRTEM. Molekulární modelování tak vysvětluje nižší obsah stříbra u nanokompozitu Ag/kaolinit v porovnání s nanokompozitem Ag/montmorillonit. Díky výsledkům modelování tak mohou být vysvětleny rozdíly ve struktuře Ag nanočástic na montmorillonitu a kaolinitu, pozorované na fotografiích z HRTEM, kde je možno vidět velmi neuspořádanou strukturu Ag nanočástic na kaolinitu s mnohem menšími krystalitami, než je tomu v případě ukotvení na montmorillonit.

### **IV.3. Shrnutí výsledků pro nanokompozit CdS/vermikulit**

Výsledky modelování (včetně výsledků modelování mezivrství vermikulitu) vedly k závěrům umožňujícím hlubší pochopení struktury, vlastností a mechanismu vzniku nanokompozit CdS/vermikulit. Srovnání výsledků modelování s experimentem (XRD, TGA, SEM, HRTEM a AFM) podpořilo naše závěry, shrnuté v následujících bodech.

- Nanočástice CdS ukotvené na vermikulitu vykazují deformaci struktury v závislosti na své tloušťce.
- Nanočástice CdS se na (001) rovinu a (100) rovinu vermikulitu kotví přednostně rovinou (111).
- Nanočástice CdS preferují růst na (100) povrchu vermikulitu, tedy na hranách. Povrch vermikulitu, tedy rovina (001), vykazuje špatnou adhezi.
- Růst nanočástic CdS se na (001) rovině a na (100) rovině vermikulitu liší. V případě (100) roviny vermikulitu rostou nanočástice CdS do výšky. Na (001) rovině vermikulitu jeví nanočástice CdS tendenci růst do šířky (rozšiřovat svou základnu, a tím styčný povrch).
- Výpočty ukazují, že monokrystalické nanočástice CdS mohou být na vermikulitu větší než  $\sim 4.0$  nm.
- Byl popsán nejpravděpodobnější proces růstu nanočástic CdS v mezivrství vermikulitu.

Výsledky molekulárního modelování jsou v souladu s dostupnými experimentálními daty (XRF, XRD, TGA, SEM, HRTEM a AFM). Molekulární modelování vysvětlilo přítomnost nanočástic CdS na povrchu vermikulitu. Využitím molekulárního modelování lze vysvětlit strukturu nanokompozitu CdS/vermikulit, jak byla pozorována skrze SEM, AFM a HRTEM.

#### **IV.4. Shrnutí výsledků pro nanokompozity $\text{TiO}_2$ /kaolinit a $\text{TiO}_2$ / $\text{SiO}_2$**

- $\text{TiO}_2$  nanočástice se na (100) povrch kaolinitu a na (001) povrch  $\text{SiO}_2$  kotví přednostně rovinou (112).
- Adhezní energie mezi  $\text{TiO}_2$  nanočásticemi a substrátem  $\text{SiO}_2$  je podstatně větší než mezi  $\text{TiO}_2$  nanočásticemi a kaolinitovým substrátem.
- Výsledky modelování jsou ve shodě s dostupnými experimentálními daty.
- Byla vypracována metoda pro předpověď vzájemné strukturní kompatibility nanočástice – substrát. Tato metoda umožňuje odhadnout působící adhezní síly.
- Výsledky této metody jsou ve shodě s molekulárním modelováním.
- Tato metoda umožňuje předpovědět nejlepší a nejhorší vzájemnou orientaci nanočástice a substrátu.
- Je třeba poznamenat, že tato metoda nemůže nahradit energetické výpočty, ale může pomoci s výběrem nejslibnějších hkl rovin přiléhajících povrchů nanočástic  $\text{TiO}_2$  a krystalického substrátu. Pouze modely s takto vybranými přiléhajícími rovinami nanočástic a substrátu pak mohou být použity k přesnějším a časově mnohem náročnějším energetickým výpočtům.

## V. Závěry

Nanotechnologie založená na kotvení funkčních nanočástic na krystalických či amorfních substrátech má dvě důležité přednosti – zabránění znečišťování životního prostředí nanočásticemi a snadnou manipulaci s těmito nanomateriály. Nanočástice ukotvené na substrátu si uchovávají své nanovlastnosti, dané velkým povrchem. Vrstevnaté silikáty jsou, díky svým unikátním fyzikálně-chemickým vlastnostem, výbornými substráty pro tento typ nanokompozitů, neboť rozšiřují možnosti jejich využití v praxi. Hlavním požadavkem na nanokompozity typu nanočástice/substrát je bezpečnost z hlediska životního prostředí, která je zde zajištěna dobrou adhezí mezi nanočásticí a substrátem. Z tohoto důvodu byla předkládaná práce zaměřena právě na tento problém. Detailní shrnutí výsledků pro každý typ nanokompozitu byla uvedena výše. V následujících bodech jsou shrnuty hlavní výsledky práce.

- S využitím molekulárního modelování, podpořeného experimentem, byla vypracována modelovací strategie a metodika predikce vlastností a analýzy modelů. Klíčovými experimenty byly rentgenová prášková difrakce, infračervená spektroskopie, skenovací elektronová mikroskopie a transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením.
- Modelovací strategie umožnila stanovit následující strukturní charakteristiky: vzájemnou orientaci nanočástic a substrátu, optimální velikost a tvar nanočástic a míru jejich strukturní deformace.
- Výpočtem celkových potenciálních energií a adhezních energií umožnilo molekulární modelování charakterizovat stabilitu nanokompozitů.

Závěrem lze konstatovat, že všechny body zmíněné v kapitole II. *Úkoly* byly splněny.

## VI. Citace

1. W.G. Kreyling, M. Semmler-Behnke, Q. Chaudhry: A complementary definition of nanomaterial. *Nano Today* 5 (2010) 165–168.
2. T. Volkmann, F. Much, M. Biehl, M. Kotrla: Interplay of strain relaxation and chemically induced diffusion barriers: nanostructure formation in 2D alloys. *Surface Science* 586 (2005) 157–173.
3. K. Kendall, T.P. Weihs: Adhesion of nanoparticles within spray dried agglomerates. *Journal of Physics D: Applied Physics* 25 (1992) A3–A8.
4. K. Kendall, R. Amal, X. Jiang, A. Yu: Effect of adhesion on aggregation in nanoparticle dispersions. *The Journal of Adhesion* 83 (2007) 573–585.
5. H. Qinghong, T. Zhou, L. Yukan, T. Jinhui, C. Yurong, Z. Ming, P. Haihua, X. Xurong, T. Ruikang: Effect of crystallinity of calcium phosphate nanoparticles on adhesion, proliferation and differentiation of bone marrow mesenchymal stem cells. *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 4690–4698.
6. A.S. Eppler, G. Rupprechter, E.A. Anderson, G.A. Somorjai: Thermal and chemical stability and adhesion strength of Pt nanoparticle arrays supported on silica studied by transmission electron microscopy and atomic force microscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 7286–7292.
7. K. Kendall, M.R. Kosseva: Adhesion of nanoparticles fouling glass surfaces. *The Journal of Adhesion* 81 (2005) 1017–1030.
8. T.S. Chow: Size-dependent adhesion of nanoparticles on rough substrates. *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003) L83–L87.

9. L. Xu, J. Liao, L. Huang, D. Ou, Z. Guo, H. Zhang, C. Ge, N. Gu, J. Liu: Surface-bound nanoparticles for initiating metal deposition. *Thin Solid Films* 434 (2003) 121–125.
10. S.Q. Li, R.R. Zhu, H. Zhu, M. Xue, X.Y. Sun, S.D. Yao, S.L. Wang: Nanotoxicity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles to erythrocyte in vitro. *Food and Chemical Toxicology* 46 (2008) 3626–3631.
11. R. Kaegi, A. Ulrich, B. Sinnet, R. Vonbank, A. Wichser, S. Zuleeg, H. Simmler, S. Brunner, H. Vonmont, M. Burkhardt, M. Boller: Synthetic TiO<sub>2</sub> nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environmental Pollution* 156 (2008) 233–239.
12. J. Tokarský, P. Čapková, D. Rafaja, V. Klemm, M. Valášková, J. Kukutschová, V. Tomášek: Adhesion of silver nanoparticles on the clay substrates; modeling and experiment. *Applied Surface Science* 256 (2010) 2841–2848.
13. V. Matějka, M. Šupová, V. Klemm, D. Rafaja, M. Valášková, J. Tokarský, J. Lešková, E. Plevová: Vermiculite interlayer as a reactor for CdS ultrafine particles preparation. *Microporous and Mesoporous Materials* 129 (2010) 118–125.
14. Siham Ouidri, Hussein Khalaf: Synthesis of benzaldehyde from toluene by a photocatalytic oxidation using TiO<sub>2</sub>-pillared clays. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 207 (2009) 268–273.
15. H. Chorfi, G. Zayani, M. Saadoun, L. Bousselmi, B. Bessaïs: Understanding the solar photo-catalytic activity of TiO<sub>2</sub>-ITO nanocomposite deposited on low cost substrates. *Applied Surface Science* (2009), doi:10.1016/j.apsusc.2009.09.068.
16. D.F. Blake, D.L. Bish, S.J. Chipera, D.T. Vaniman, P. Sarrazin, M. Gailhanou: In situ analysis of Martian phyllosilicates using the chemin mineralogical instrument on Mars Science Laboratory. *Workshop of Martian phyllosilicates: Records of aqueous processes. LPI Contribution* 1441 (2008) 21–22.



17. S. Guggenheim, R.T. Martin: Definition of clay mineral: Joint report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. *Clays and Clay Minerals* (1995) 43, 255-256.
18. Z. Weiss, M. Kužvart: *Jílové minerály, jejich struktura a využití*. Karolinum, Praha (2005) ISBN 80-246-0868-5.
19. P. Comba, T.W. Hambley: *Molecular Modeling of Inorganic Compounds*, Second, Completely Revised and Enlarged Edition. Wiley-VCH: Weinheim (1995) ISBN 3-527-29076-1.
20. A.K. Rappé, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, W.M. Skiff: UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *Journal of American Chemical Society* 114 (1992) 10024–10035.
21. *Http://accelrys.com* [online]. 2010 [cit. 2010-08-11]. Materials Studio Overview. Accessible from WWW: <<http://accelrys.com/products/materials-studio/>>.
22. S.I. Tsipurski, V.A. Drits: The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction. *Clay Minerals* 19 (1984) 177–193.
23. J. Méring, A. Oberlin: Electron-optical study of smectites. *Clays and Clay Minerals* 27 (1967) 3–25.
24. R.B. Neder, M. Burghammer, T. Grasl, H. Schulz, A. Bram, S. Fiedler: Refinement of the kaolinite structure from single-crystal synchrotron data. *Clays and Clay Minerals* 47 (1999) 487–494.
25. H. Shirozu, S.W. Bailey: Crystal structure of a two-layer Mg-vermiculite. *The American Mineralogist* 51 (1966) 1124–1143.

26. J.D.H. Donnay, Y. Le Page: The vicissitudes of the low-quartz crystal setting or the pitfalls of enantiomorphisms. *Acta Crystallographica A* 34 (1978) 584-594.
27. A.K. Rappe, W.A. Goddard III: Charge equilibration for molecular dynamics simulations. *Journal of Physical Chemistry* 95 (1991) 3358–3363.
28. [Http://software.chem.ucla.edu](http://software.chem.ucla.edu) [online]. 2005 [cit. 2010-09-07]. Cambridge Structural Database System. Accessible from WWW: <<http://software.chem.ucla.edu/csd/>>.
29. J. Zimák. VŠEOBECNÁ MINERALOGIE: část.1. In ZIMÁK, Jiří. *Index of/soubory* [online]. Olomouc : Department of Geology, Palacky University Olomouc, October 2005 [cit. 2010-09-08]. Accessible from WWW:<[www.geology.upol.cz/soubory/OM-1.doc](http://www.geology.upol.cz/soubory/OM-1.doc)>.

## **VII. Publikace a další výsledky vytvořené během dizertační práce**

### **VII.1. Mezinárodní impaktované časopisy**

1. J. Tokarský, P. Čapková, D. Rafaja, V. Klemm, M. Valášková, J. Kukutschová, V. Tomášek: Adhesion of silver nanoparticles on the clay substrates; modeling and experiment. *Applied Surface Science* 256 (2010) 2841-2848.
2. J. Tokarský, P. Čapková, V. Klemm, D. Rafaja, J. Kukutschová: Adhesion of silver nanoparticles on the montmorillonite surface. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71 (2010) 634-637.
3. V. Matějka, M. Šupová, V. Klemm, D. Rafaja, M. Valášková, J. Tokarský, J. Lešková, E. Plevová: Vermiculite interlayer as a reactor for CdS ultrafine particles preparation. *Microporous and Mesoporous Materials* 129 (2010) 118–125.
4. K. Mamulová Kutláková, J. Tokarský, P. Kovář, S. Vojtěšková, A. Kovářová, B. Smetana, J. Kukutschová, P. Čapková, V. Matějka: Preparation and characterization of

photoactive composite kaolinite/TiO<sub>2</sub>. Journal of Hazardous Materials – v recenzním řízení.

## **VII.2. Konference a sborníky**

1. J. Tokarský, P. Čapková, V. Klemm, D. Rafaja: Modeling of silver nanoparticles anchored on the kaolinite substrate. Annual Proceedings of Science and Technology at VŠB-TUO II (2008) 144-148, ISBN: 978-80-248-1883-4.
2. P. Čapková, J. Tokarský, K. Mamulová Kutláková, V. Matějka, M. Valášková: Clay minerals as matrix for functional nanostructures: modeling and experiment, XIV International Clay Conference in Italy, Sborník abstraktů /Přednášková sekce I (2009) 374, ISBN: 978-88-7522-027-3.
3. J. Tokarský, L. Kulhánková, V. Matějka, P. Čapková: Molecular modeling in design of functional nanostructures. Transactions of the VŠB-Technical University of Ostrava - Metallurgical series 3 (2009) 241-244, ISBN: 978-80-248-2039-2.
4. J. Tokarský: Adhesion of cadmium sulphide nanoparticles on the vermiculite substrate. Odborný seminář: Den interních doktorandů 2009, 79-80, ISBN 978-80-248-2129-0.
5. P. Čapková, J. Tokarský, M. Valášková, V. Klemm, D. Rafaja: Ag-nanoparticles anchored on the clay surface, 2nd International Conference on Advanced Nano Materials in Aveiro, Portugal (ANM 2008), posterová sekce, <http://anm2008.web.ua.pt/M2008>.
6. P. Čapková, V. Matějka, J. Tokarský: Clay minerals as matrix for functional nanostructures, 18th Clay Conference, Zátoňské Dvory, Česká republika (2008). ISSN 1802-2480.

7. J. Tokarský, P. Čapková: Prediction of adhesion forces for nanoparticles anchored on the crystalline substrate, Nano3Millennium 2009, Praha, Česká republika (2009), posterová sekce, <http://www.nano3millennium.com/obsah.php?id=3>.
8. L. Kulhánková, J. Tokarský, P. Čapková: Molecular modeling of layer silicates intercalated by organic molecules and TiO<sub>2</sub>/silicate nanocomposites. Conference EUROMAT, Glasgow, Scotland, UK (2009) posterová sekce.
9. J. Tokarský, P. Čapková: Structure and adhesion forces in nanocomposites studied by atomistic simulations, X. International Conference on Nanostructured Materials NANO2010, Roma, Italy, Sborník abstraktů (2010) 25.
10. J. Tokarský, P. Čapková, V. Matějka: Adhesion of cadmium sulphide nanoparticles on the vermiculite substrate. Annual Proceedings of Science and Technology at VŠB-TUO III (2009) 99-102, ISBN: 978-80-248-2113-9.

### **VII.3. Výzkumné zprávy**

1. V. Matějka, K. Mamulová Kutláková, P. Čapková, J. Tokarský: Nanomateriály nové generace a jejich průmyslové využití. Výzkumná zpráva pro ČTCAP a.s. Precheza, Přerov, Česká republika (2008).

### **VII.4. Funkční vzorky**

1. Jméno: „SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>“  
Autoři: S. Vojtěšková, K. Mamulová Kutláková, V. Matějka, J. Tokarský  
Číslo: 026/20\_04\_2010\_F  
Registrováno: 2010
2. Jméno: „Fotoaktivní kompozit vermikulit-CdS“  
Autoři: J. Tokarský, V. Matějka, M. Šupová  
Číslo: 034/13-05-2010\_F  
Registrováno: 2010

## **VIII. Publikace a další výsledky vytvořené během doktorského studia, avšak nesouvisející s předmětem dizertační práce**

### **VIII.1. Mezinárodní impaktované časopisy**

1. J. Tokarský, T. Andryšek, P. Čapková: Molecular modeling of gel nanoparticles with cyclosporine A for oral drug delivery. International Journal of Pharmaceutics – v recenzním řízení.

### **VIII.2. Konference a sborníky**

1. J. Tokarský, T. Andryšek, P. Čapková: Structure and stability of gel nanoparticles with cyclosporine A for oral drug delivery. In European Materials Research Society. E-MRS Fall Meeting 2010 Book of Abstracts : Fall 2010 I: Computer modelling in nanoscience and nanotechnology: an atomic-scale [online]. Strasbourg : European Materials Research Society, 2010 [cit. 2010-11-04]. Dostupné z WWW: <[http://www.emrs-strasbourg.com/files/USB%20FALL%2010/symposium\\_i.pdf](http://www.emrs-strasbourg.com/files/USB%20FALL%2010/symposium_i.pdf)>.
2. M. Macháčková, P. Čapková, J. Tokarský: Molecular modeling of polymeric drug carriers. In European Materials Research Society. E-MRS Fall Meeting 2010 Book of Abstracts : Fall 2010 I: Computer modelling in nanoscience and nanotechnology: an atomic-scale [online]. Strasbourg : European Materials Research Society, 2010 [cit. 2010-11-04]. Dostupné z WWW: <[http://www.emrs-strasbourg.com/files/USB%20FALL%2010/symposium\\_i.pdf](http://www.emrs-strasbourg.com/files/USB%20FALL%2010/symposium_i.pdf)>.

### **VIII.3. Výzkumné zprávy**

1. J. Tokarský, P. Čapková: Structure and intermolecular interactions in drug formulation with cyclosporine. Ostrava (2010), Druhá výzkumná zpráva pro TEVA s r.o., Opava.

2. J. Tokarský, P. Čapková: Structure and intermolecular interactions in drug formulation with cyclosporine. Ostrava (2009), První výzkumná zpráva pro IVAX Pharmaceuticals, Opava.